

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12927

(P 2 0 0 2 - - 1 2 9 2 7 A)

(43) 公開日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷

C22C 9/02

識別記号

F I

C22C 9/02

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-198825 (P 2000-198825)

(22) 出願日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(71) 出願人 000224798

同和鋳業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 董 樹新

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鋳業株式会社内

(74) 代理人 100078709

弁理士 浅賀 一樹

(54) 【発明の名称】 耐脱亜鉛性銅基合金

(57) 【要約】

【課題】 優れた熱間鍛造性、切削性および低コストを維持しながら、耐脱亜鉛性を向上した銅基合金を提供する。

【解決手段】 重量%で、Cu:57~69%、Sn:0.3~3%、Si:0.02~1.5%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、残部がZnと不可避免的不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】重量%において、Cu : 57~69%、Sn : 0.3~3%、Si : 0.02~1.5%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲で、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【請求項 2】重量%において、Cu : 57~69%、Sn : 0.3~3%、Si : 0.02~1.5%、Pb : 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【請求項 3】重量%において、Cu : 57~69%、Sn : 0.3~3%、Si : 0.02~1.5%、Pb : 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、さらにP : 0.02~0.2%、Sb : 0.02~0.2%、As : 0.02~0.2%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.02~0.2%を含み、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【請求項 4】重量%において、Cu : 57~69%、Sn : 0.3~3%、Si : 0.02~1.5%、Pb : 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、さらに、Fe : 0.01~2%、Ni : 0.01~2%、Mn : 0.01~2%、Al : 0.01~2%、Cr : 0.01~2%、Bi : 0.01~3%、Be : 0.01~2%、Zr : 0.01~2%、Ce : 0.01~3%、Ag : 0.01~2%、Ti : 0.01~2%、Mg : 0.01~2%、Co : 0.01~2%、Te : 0.01~1%、Au : 0.01~2%、Y : 0.01~2%、La : 0.01~2%、Cd : 0.01~2%、Ca : 0.01~1%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.01~3%を含み、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【請求項 5】重量%において、Cu : 57~69%、Sn : 0.3~3%、Si : 0.02~1.5%、Pb : 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、さらに、P : 0.02~0.2%、Sb : 0.02~0.2%、As : 0.02~0.2%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.02~0.2%を含み、かつFe : 0.01~0.2%、Ni : 0.01~2%、Mn : 0.01~2%、Al : 0.01~2%、Cr : 0.01~2%、Bi : 0.01~3%、Be : 0.01~2%、Zr : 0.01~2%、Ce : 0.01~3%、Ag : 0.01~2%、Ti : 0.01~2%、Mg : 0.01~2%、Co : 0.01~2%、Te : 0.01~1%、Au : 0.01~2%、Y : 0.01~2%、La : 0.01~2%、Cd : 0.01~2%、Ca : 0.01~1%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.01~3%を含み、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、腐食水溶液存在下で使用しても脱亜鉛腐食に優れた耐食性を有し、かつ熱間加工性および切削加工性に優れた銅基合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Cu-Zn系合金、いわゆる黄銅材は優れた熱間、冷間加工性等から古くから広く使用されてきた。一般に鍛造用黄銅棒 (JIS C371)、快削黄銅棒 (JISC3

604)、高力黄銅棒 (JIS C6782) 等が知られているが、これらの銅基合金は、加工性を向上する目的でいずれも組織中に連続するβ相が存在する。

【0003】自然環境において特に腐食水溶液が存在する場合、β相中のZnのイオン化傾向が強く優先的に溶け出すためこれらの合金は耐脱亜鉛性に極めて劣る。

【0004】近來、接水部品等に使われる黄銅材の耐脱亜鉛性を向上させるため、種々の提案がなされている。例えば、特開平10-183275号公報には、Cu-Zn合金にSnを添加し、さらに熱間押し出し後に様々な熱処理を通じてγ相の比率およびγ相中のSn濃度を制御し、耐脱亜鉛性を向上することが公開されている。

【0005】また、特開平6-108184号公報には、Cu-Zn合金にSnを添加して、熱間押し出し後に熱処理を施すことによりα単相に制御し、耐脱亜鉛性を高めることが提案されている。すなわち、上述した合金は、いずれも従来の黄銅に比べてSnを多く添加することが特徴である。黄銅中にSnを多く含有するにより、新たな問題点があった。

【0006】その一つは、Sn量の増加につれて黄銅のローカル凝固時間が長くなり、鑄造時にSnが逆偏析し、鑄塊の表面欠陥をもたらすと共に押し出し等の熱間加工性を損ない、製品の歩留まりが著しく低下するという問題点がある。

【0007】また、Snによる耐脱亜鉛性向上効果を引き出すために熱間押し出し後にα相の粒界に一定面積のγ相を生成させ、かつSnをγ相中に均一に拡散させる熱処理を行うことを必要とし、コスト面で問題があった。

【0008】具体的には、特開平10-183275号公報では、500℃以上550℃以下で30秒以上の熱処理を施し、次いで350℃までの冷却速度を0.4℃/秒以下として冷却する。または、400℃以上500℃以下で30秒以上の熱処理を施し、次いで冷却する。または、500℃以上550℃以下で30秒以上の熱処理を施し、次いで350℃までの冷却速度を0.4℃/秒以上4℃/秒以下として冷却する。

【0009】特開平6-108184号公報では、熱間で押し出しまたは抽伸した後に500~600℃、30分~3時間の条件で熱処理する。このような熱処理は、条件を確保するための設備が高価となり、また、製品サイズによっては、製品の内部と外部のヒートパターンの違いにより、組織のバラツキを生む原因となり、歩留まり低下によるコストも問題となっていた。さらに、製品の形状が複雑な際は、製品の寸法変化、残留応力等の問題が生じる場合があった。

【0010】また、最近Cu-Zn系にSiを添加する快削銅合金も提案された (特開2000-119774、特開2000-119775)。これらの合金は、1.8wt%以上のSiを含有し、α相の粒界にCuとSiで形成したγ相が多く存在する。実使用環境において、CuとSiで形成したγ相の耐脱亜鉛性はβ相より良いが、CuとSnで形成したγ相に劣るという欠点

を有し、また、Siが1.8%以上になると、材料の熱伝導度が著しく低下し、切削する場合、刃先の温度上昇が大きくなり、刃物の寿命が短くなると共に切削精度も悪くなり、切削速度も上げられない等多くの問題があった。

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような諸問題を解決して、耐脱亜鉛性、熱間鍛造性および切削性に優れ、しかも安価に製造することができる耐脱亜鉛性銅基合金を提供することを目的とするものである。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】Sn添加による耐脱亜鉛性効果を最大限に引き出すには、Siを共に添加し、適正なSi/Sn値の範囲に調節することにより、凝固時にデントライトの2次枝がより細長く発達してSnの偏析を抑え、これを熱間加工に供すると γ 相が α 相の間に均一に分散することを見出し、これが耐脱亜鉛性と共に熱間加工性の向上に大きな効果をおよぼすことを見出した。すなわち、本発明は、

【0 0 1 3】(1) 重量%において、Cu: 57~69%、Sn: 0.3~3%、Si: 0.02~1.5%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲で、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【0 0 1 4】(2) 重量%において、Cu: 57~69%、Sn: 0.3~3%、Si: 0.02~1.5%、Pb: 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【0 0 1 5】(3) 重量%において、Cu: 57~69%、Sn: 0.3~3%、Si: 0.02~1.5%、Pb: 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、さらにP: 0.02~0.2%、Sb: 0.02~0.2%、As: 0.02~0.2%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.02~0.2%を含み、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【0 0 1 6】(4) 重量%において、Cu: 57~69%、Sn: 0.3~3%、Si: 0.02~1.5%、Pb: 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、さらに、Fe0.01~2%、Ni0.01~2%、Mn0.01~2%、Al0.01~2%、Cr0.01~2%、Bi0.01~3%、Be0.01~2%、Zr0.01~2%、Ce0.01~3%、Ag0.01~2%、Ti0.01~2%、Mg0.01~2%、Co0.01~2%、Te0.01~1%、Au0.01~2%、Y0.01~2%、La0.01~2%、Cd0.01~2%、Ca0.01~1%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.01~3%を含み、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【0 0 1 7】(5) 重量%において、Cu: 57~69%、Sn: 0.3~3%、Si: 0.02~1.5%、Pb: 0.5~3%を含み、Si/Snの値が0.05~1の範囲であり、さらに、P: 0.02~0.2%、Sb: 0.02~0.2%、As: 0.02~0.2%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.02~0.2%を含み、かつFe: 0.01~2%、Ni: 0.01~2%、Mn: 0.01~2%、Al: 0.01~2%、Cr: 0.01~2%、Bi: 0.01~3%、Be: 0.01~2

%, Zr: 0.01~2%、Ce: 0.01~3%、Ag: 0.01~2%、Ti: 0.01~2%、Mg: 0.01~2%、Co: 0.01~2%、Te: 0.01~1%、Au: 0.01~2%、Y: 0.01~2%、La: 0.01~2%、Cd: 0.01~2%、Ca: 0.01~1%のうちから選ばれる少なくとも一種以上の元素を総量で0.01~3%を含み、残部がZnと不可避免の不純物からなることを特徴とする耐脱亜鉛性銅基合金。

【0 0 1 8】

【作用】以下に本発明における銅基合金の組成範囲の選定理由について説明する。

Cu: Cuを増やすと、 α 相が増え、耐食性は高まるが、69%を超えると熱間鍛造性が急激に低下する。しかも、CuはZnより高価なため、経済的な面からもCu量をできるだけ減らすことが望ましい。また、Cuを57%よりも少なくすると β 相が増え、高温鍛造性は向上するが、耐脱亜鉛性は低下し、材料の強度、伸びも低下する。上記のバランスを考慮して、Cuの組成範囲を重量%で、57~69%とした。更に、59~63%の範囲が好ましい。

【0 0 1 9】Sn: Snを0.3%以上添加することにより、耐脱亜鉛性向上効果が得られる。しかも、Sn量の増加につれて耐脱亜鉛性は著しく向上する。しかし、Sn量が3%を超えると casting 時インゴットの表面に深い欠陥をもたらすと共に、Snの添加量に見合った耐脱亜鉛向上効果が得られず、また、SnはZn、Cuより高価のため、コストアップに繋がる。従って、Sn量を0.3~3%とした。更に、0.5~2%の範囲が好ましい。

【0 0 2 0】Si: 铸造性改善及びSnの耐脱亜鉛性向上効果を引き出す目的でSiを添加する。適量のSiを添加することにより casting 時溶湯の流動性を改善すると共にSnの偏析を抑制し、熱間押し出しおよび熱間鍛造後の熱処理がなくても、Snの耐脱亜鉛性向上効果を完全に引き出し、安定的かつ優れた耐脱亜鉛性、機械特性が得られる。

【0 0 2 1】しかし、Siは1.5%を超えると、 α 相の粒界にSiとCuで形成した γ 相、 κ 相または β 相が多くなり、耐脱亜鉛性を劣化させると共に多量のSi酸化物による铸造性、熱間加工性の低下が起こる。さらに、Si量が1.8%以上になると、材料の熱伝導度が著しく低下し、切削する場合、刃先の温度上昇が大きくなり、刃物の寿命が短くなると共に切削精度も悪くなり、切削速度も上げられない等多くの問題を引き起こす。

【0 0 2 2】また、Siは0.02%より低いと上記の铸造性向上効果またはSnの偏析を抑える効果が得られない。上記の理由から、Siの組成範囲を0.02~1.5%とした。更に、0.06~0.6%の範囲が好ましい。

【0 0 2 3】Si/Sn: Si/Sn値を規定する目的はSnの耐脱亜鉛性向上効果を最大限に引き出すために、Snの添加量に応じて最適なSi添加量が必要である。適切なSi/Sn値を制御することにより、凝固時にデントライトの2次枝がより細長く発達し、Snの偏析を抑え、熱間加工後に γ 相が α 相の間に均一に分散して、耐脱亜鉛性を向上する

と共に熱間変形性を確保する。Si/Sn値が1より大きい場合には、Si量が過剰になる。Siの亜鉛当量が大いため、 β 相が多く析出し、 α 相の周りに存在する β 層は γ 層による分断ができなくなり、耐脱亜鉛性を損なう。また、Si/Sn値が0.05より小さいとSnの偏析を抑える効果が十分現れず、耐脱亜鉛性向上効果を引き出すために熱間加工後の熱処理が必要になる。従って、Si/Sn値の範囲は0.05～1が好ましい。更に好ましくは、0.1～0.5の範囲である。

【0024】P、Sb、As：これらの元素の添加により、切削性、鍛造性を害することなく、脱亜鉛の抑制に効果がある。しかし、0.02%より少ない添加では、脱亜鉛の抑制効果が十分に現れない。一方、0.2%を超えて添加すると粒界偏析が生じ、延性が低下すると共に応力腐食割れ感受性が増加する。従って、P、Sb、Asの含有量をそれぞれ0.02～0.2%とした。

【0025】Pb：Pbは材料の切削加工性の向上を目的とする。0.5%以下では十分な切削加工性が得られず、また、3%を超えると、押し出し、鍛造等の熱間加工が困難になる。Pbを添加する際の組成範囲は0.5～3%であり、更に、1.5～2.3%の範囲が好ましい。

【0026】さらに、添加元素として、Fe0.01～2%、Ni0.01～2%、Mn0.01～2%、Al0.01～2%、Cr0.01～2%、Bi0.

01～3%、Be0.01～2%、Zr0.01～2%、Ce0.01～3%、Ag0.01～2%、Ti0.01～2%、Mg0.01～2%、Co0.01～2%、Te0.01～1%、Au0.01～2%、Y0.01～2%、La0.01～2%、Cd0.01～2%、Ca0.01～1%の内少なくとも一種以上の元素を含み、その総量が0.01～3%を含んでも良い。これらの元素を上記範囲内に添加することにより、耐脱亜鉛性、切削性および熱間加工性を害することなく、機械的特性および切削加工性を向上する効果がある。

【0027】このような成分範囲に調整した本発明の銅基合金は、耐脱亜鉛性、熱間鍛造性および切削性に優れ、しかも安価に製造することができる。

【0028】次に、本発明に係る発明の実施の形態を実施例により説明する。

【発明の実施の形態】実施例

本発明における耐脱亜鉛性銅基合金を適用した実施例並びに比較例を説明する。表1に示す化学成分をそれぞれ誘導炉で溶解した後、液相線温度+100℃前後で、80mm直径のピレットを半連続铸造した。各組成について铸造したピレットの表面巻き込み等の表面欠陥深さを用いて铸造性を評価した。表面欠陥深さ1mm以下は○印、1～3mmは○印、3mm以上は×印で示した。

【0029】

【表1】

| 試料No. | 内訳 | 化学成分(wt%) | | | | | | | | |
|-------|-----|-----------|----|------|------|-------|-----|------|------|------|
| | | Cu | Zn | Sn | Si | Si/Sn | Pb | P | Fe | Ni |
| 1 | 本 | 61.3 | 残部 | 1.50 | 0.71 | 0.473 | 1.7 | - | - | - |
| 2 | | 59.5 | 残部 | 1.38 | 0.65 | 0.471 | 1.8 | - | - | - |
| 3 | | 60.2 | 残部 | 1.40 | 0.63 | 0.450 | 1.9 | 0.07 | - | - |
| 4 | | 58.5 | 残部 | 2.50 | 0.24 | 0.096 | 2.0 | - | - | - |
| 5 | 発 | 60.7 | 残部 | 1.08 | 0.20 | 0.185 | 2.0 | 0.04 | 0.11 | - |
| 6 | | 61.2 | 残部 | 0.87 | 0.21 | 0.241 | 1.9 | 0.05 | 0.13 | 0.17 |
| 7 | 明 | 61.8 | 残部 | 1.00 | 0.12 | 0.120 | 1.7 | 0.05 | 0.10 | 0.30 |
| 8 | | 61.2 | 残部 | 1.50 | 0.18 | 0.120 | 1.6 | 0.07 | 0.17 | - |
| 9 | | 59.0 | 残部 | 1.50 | 0.38 | 0.240 | 1.4 | 0.08 | 0.23 | 0.60 |
| 10 | 比較例 | 62.0 | 残部 | 1.50 | - | - | 1.9 | - | - | - |
| 11 | | 60.6 | 残部 | 0.46 | 1.00 | 2.174 | 2.0 | 0.05 | - | - |
| 12 | | 59.0 | 残部 | 0.20 | 0.01 | 0.050 | - | 0.04 | - | - |
| 13 | | 58.0 | 残部 | - | 2.5 | - | 1.9 | - | - | - |
| 14 | | 61.0 | 残部 | - | 3 | - | - | - | - | - |
| 15 | | 59.0 | 残部 | 1.5 | 1.9 | 1.267 | - | - | - | - |

【0030】铸造で得られた80mm直径のピレットを800℃で、30分保持した後、熱間押し出しを行った。何れも80mm直径から30mm直径まで熱間押し出し加工した。

【0031】熱間押し出しで得られた棒を用いて、さらに耐脱亜鉛性、熱間変形抵抗、硬さ、引張強さ及び伸びを評価した。脱亜鉛試験はJBMA T303—1988に指定された試験方法、条件により、試験片は押し出し棒から切り出したもので、腐食方向が押し出し方向と一致するようにセットした。また、各組成において、熱処理による耐脱亜鉛性変化の程度を調べるために、それぞれ400℃×3hで熱処理を行ったものについても、耐脱亜鉛性を評価した。

【0032】熱間変形抵抗測定は落下ハンマー試験により、押し出し棒から旋盤で切削した直径15mm、高さ15mmの円柱試験片を用いた。試験温度、歪み速度をそれぞれ

れ750℃、180s⁻¹とした。

【0033】切削性試験は旋盤切削により、切屑の分断性についてはすべての切屑が完全分断した場合を○とし、切屑が分断できなかった場合を×として示した。また、融着性については、連続送り量100mmで、10回切削試験して刃物の先に銅分が付着した場合を×とし、銅分が付着しなかった場合を○とした。なお、切削条件は、回転速度950rpm、切り込み量0.5mm、送り速度0.06mm/rev、送り量は100mm、切削油はなし、切削工具の材質は超硬鋼であった。銅基合金の硬さはピッカース硬さで、JIS Z 2244により、試験力49Nで、押し出し方向と直交する断面上で測定したものである。引張試験はJIS Z 2241の規定により、4号試験片を用いて、押し出し方向と平行する方向で行った。

【0034】

【表2】

| 試料No. | 内訳 | 鑄造性 | 熱間変形抵抗 MPa | 切削性 | | 硬さ Hv | 引張強さ MPa | 伸び % | 最大脱亜鉛深さ(μm) | |
|-------|----|-----|---------------|------|-------|----------|-------------|---------|-------------|------|
| | | | | 刃先融着 | 切屑分断性 | | | | 熱処理前 | 熱処理後 |
| 1 | | | 78 | ○ | ○ | 130 | 451 | 27 | 59 | 59 |
| 2 | | | 67 | ○ | ○ | 132 | 445 | 28 | 65 | 64 |
| 3 | 本 | ○ | 67 | ○ | ○ | 129 | 433 | 34 | 60 | 60 |
| 4 | | ○ | 72 | ○ | ○ | 141 | 452 | 25 | 41 | 39 |
| 5 | 発 | ○ | 75 | ○ | ○ | 107 | 407 | 45 | 57 | 55 |
| 6 | | ○ | 78 | ○ | ○ | 105 | 399 | 48 | 59 | 58 |
| 7 | 明 | ○ | 74 | ○ | ○ | 110 | 445 | 45 | 57 | 56 |
| 8 | | ○ | 73 | ○ | ○ | 118 | 418 | 44 | 53 | 51 |
| 9 | | ○ | 68 | ○ | ○ | 133 | 467 | 44 | 52 | 52 |
| 10 | | × | 79 | ○ | ○ | 118 | 412 | 36 | 92 | 71 |
| 11 | 比 | ○ | 67 | ○ | ○ | 132 | 423 | 25 | 115 | 116 |
| 12 | 較 | ○ | 85 | ○ | × | 96 | 367 | 48 | 173 | 167 |
| 13 | 例 | × | 75 | × | ○ | 140 | 440 | 21 | 134 | 135 |
| 14 | | × | 73 | × | × | 146 | 453 | 19 | 165 | 171 |
| 15 | | × | 65 | × | × | 165 | 527 | 26 | 155 | 157 |

【0035】表2に上記の試験結果を示している。本発明の組成を適用した例No. 1～No. 9は何れも優れた鑄造性、機械特性、切削性及び熱間鍛造用合金C3771並（変形抵抗70MPa）の熱間変形抵抗を示した。最大脱亜鉛深さはいずれも65μm以下であり、耐脱亜鉛性に優れていることが明らかである。

【0036】また、注目すべきなのは、熱処理前後のサンプルの最大脱亜鉛深さに差がなく、いずれも低いことである。すなわち、Siを適量に配合することより、特殊な熱処理を加えることがなく、熱間加工したままでも安定的かつ優れた耐脱亜鉛性が得られる。

【0037】一方、比較例のNo. 10では、Siを含有していないため、鑄造性、耐脱亜鉛性が劣ると共に、熱処理前後の最大脱亜鉛深さに大きな差を生じた。No. 11では、Si/Sn比率が本発明の範囲を超えたため、耐脱亜鉛

性にも劣る。

【0038】また、No. 12では、Sn含有量、Si含有量が共に本発明の下限よりも低くなっており、耐脱亜鉛性が著しく低下した。No. 13、No. 14では、Si量が本発明の範囲より多いため、刃先の融着が生じ、耐脱亜鉛性および鑄造性も劣る。

【0039】No. 15では、Sn、Siを同時に含有するものの、Si量とSi/Sn比は本発明の範囲を超え、また、Siが1.8%より多いため、やはり、耐脱亜鉛性及び鑄造性が劣り、刃先の融着も生じた。またPbを含有していないため、切屑も分断しなかった。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、耐脱亜鉛性、熱間鍛造性及び切削性に優れ、しかも安価で製造できる耐脱亜鉛性銅基合金が得られるのである。